



①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 100 60 776 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 100 60 776.4  
㉔ Anmeldetag: 7. 12. 2000  
㉕ Offenlegungstag: 13. 6. 2002

㉙ Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 07 F 7/18**  
C 07 F 7/28  
C 08 G 77/04  
B 01 J 31/12  
// (B01J 31/12,  
101:42)(B01J 31/12,  
103:32)

DE 100 60 776 A 1

㉚ Anmelder:  
CREAVIS Gesellschaft für Technologie und  
Innovation mbH, 45772 Marl, DE

㉚ Erfinder:  
Kühnle, Adolf, Dipl.-Chem. Dr., 45770 Marl, DE;  
Duda, Mark, Dipl.-Chem. Dr., 67071 Ludwigshafen,  
DE; Jost, Carsten, Dr., 45770 Marl, DE; Santen,  
Rutger Anthony van, Prof. Dr., Eindhoven, NL;  
Abbenhuis, Hendrikus Cornelis Louis, Dr., Nuenen,  
NL; Skowronska-Ptasinska, Maria Danuta, Dr.,  
Eindhoven, NL

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

㉛ Katalysatorsystem auf Basis von Silasesequioxan-Metallkomplexe aufweisenden Polymerverbindungen

㉜ Die Erfindung betrifft neue oligomere Silasesquioxane der Formel  $R_6Si_6O_9$  ( $R = \text{Alkyl, Cycloalkyl (c-C}_3\text{H}_5, \text{c-C}_4\text{H}_7, \text{c-C}_5\text{H}_9, \text{c-C}_7\text{H}_{13}, \text{c-C}_8\text{H}_{15}, \text{c-C}_9\text{H}_{17}, \text{c-C}_{10}\text{H}_{19}), \text{Alkenyl, Cycloalkenyl, Alkynyl, Cycloalkynyl, Aryl, Heteroaryl}$ ) und der Struktur I sowie ein Verfahren zur Herstellung von oligomeren Silasesquioxanen der Formel  $R_6Si_6O_9$  ( $R = \text{Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Cycloalkenyl, Alkynyl, Cycloalkynyl, Aryl, Heteroaryl}$ ) und der Struktur I sowie deren Verwendung zur Synthese von nicht vollständig kondensierten Silasesquioxanen, von Katalysatoren und deren Ausgangsverbindungen sowie von Polymeren.

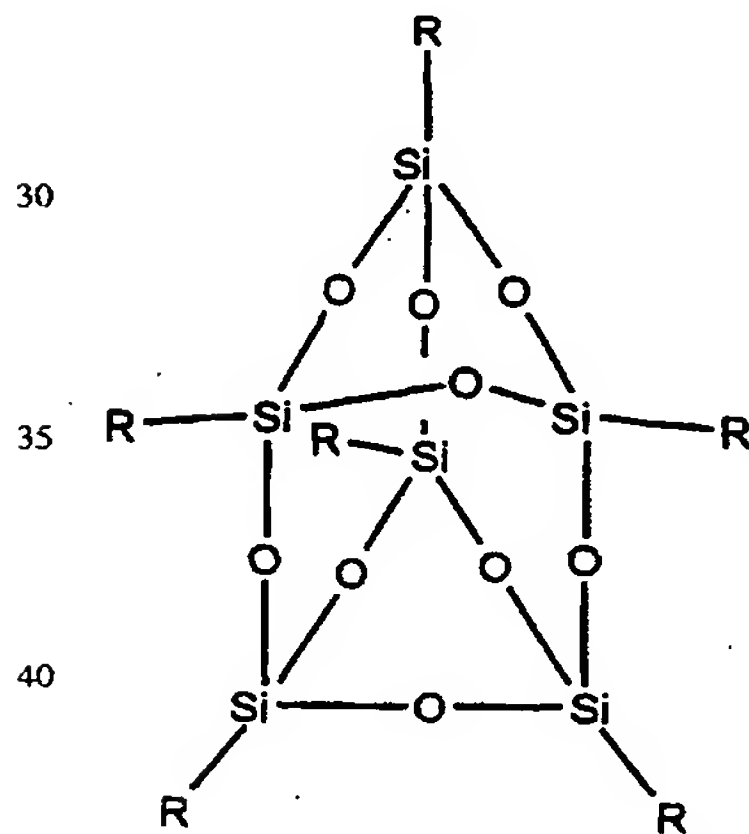
DE 100 60 776 A 1

[0001] Die Erfindung betrifft oligomere Silasesquioxane der Formel  $R_6Si_6O_9$  ( $R = \text{Alkyl, Cycloalkyl (c-C}_3\text{H}_5, \text{c-C}_4\text{H}_7, \text{c-C}_5\text{H}_9, \text{c-C}_7\text{H}_{13}, \text{c-C}_8\text{H}_{15}, \text{c-C}_9\text{H}_{17}, \text{c-C}_{10}\text{H}_{19}), \text{Alkenyl, Cycloalkenyl, Alkinyl, Cycloalkinyl, Aryl, Heteroaryl}$ ) und der Struktur I sowie ein Verfahren zur Herstellung von oligomeren Silasesquioxanen der Formel  $R_6Si_6O_9$  ( $R = \text{Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Cycloalkenyl, Alkinyl, Cycloalkinyl, Aryl, Heteroaryl}$ ) und der Struktur I sowie deren Verwendung zur Synthese von nicht vollständig kondensierten Silasesquioxanen, von Katalysatoren und deren Ausgangsverbindungen sowie von Polymeren.

[0002] Oligomere Silasesquioxane können als Ausgangsstoffe für die Synthese von Polymeren mit einem breiten Anwendungsfeld verwendet werden. Diese Polymeren können beispielsweise in Form von Coatingmaterialien oder als Füllstoffe ihre Verwendung finden. Die Polysilasesquioxane weisen, da sie organische und anorganische Bestandteile enthalten, eine gegenüber rein organischen Verbindungen verbesserte Temperaturstabilität auf.

[0003] Lichtenhan et al. beschreiben in US 5,484,867 die Verwendung von oligomeren Silasesquioxanen mit einer reaktiven Eck-Gruppe sowie in US 5,412,053 die Verwendung von difunktionalen oligomeren Silasesquioxanen zur Synthese von Polysilasesquioxanen. Da in der oligomeren Silasesquioxaneinheit die Grundstruktur des Polymers schon vorgebildet ist, können mit diesen Verfahren viele Nachteile der direkten Polymerisation aus den Silan-Monomeren, wie z. B. die Bildung von unerwünschten Nebenprodukten, vermieden werden. Neuerdings gewinnen metallhaltige oligomere Silasesquioxane hinsichtlich ihrer möglichen Verwendung als Katalysatoren immer mehr an Bedeutung (Chem. Eur. J. 2000, 6, 25–32).

[0004] Die Synthese von oligomeren Silasesquioxanen erfolgt in der Regel durch hydrolytische Kondensation trifunktioneller  $RSiY_3$ -Precursor, wobei R für einen Kohlenwasserstoffrest steht und Y eine hydrolysierbare Gruppe wie z. B. Chlorid, Alkoxid oder Siloxid darstellt (J. Am. Chem. Soc. 1989, 111, 1741–1748; Organometallics 1991, 10, 2526–2528). Üblicherweise werden dabei Gemische von vollständig und unvollständig kondensierten oligomeren Silasesquioxanen erhalten. Ein wichtiges, vollständig kondensiertes, oligomeres Silasesquioxan stellt die Verbindung  $R_6Si_6O_9$  (I) dar.

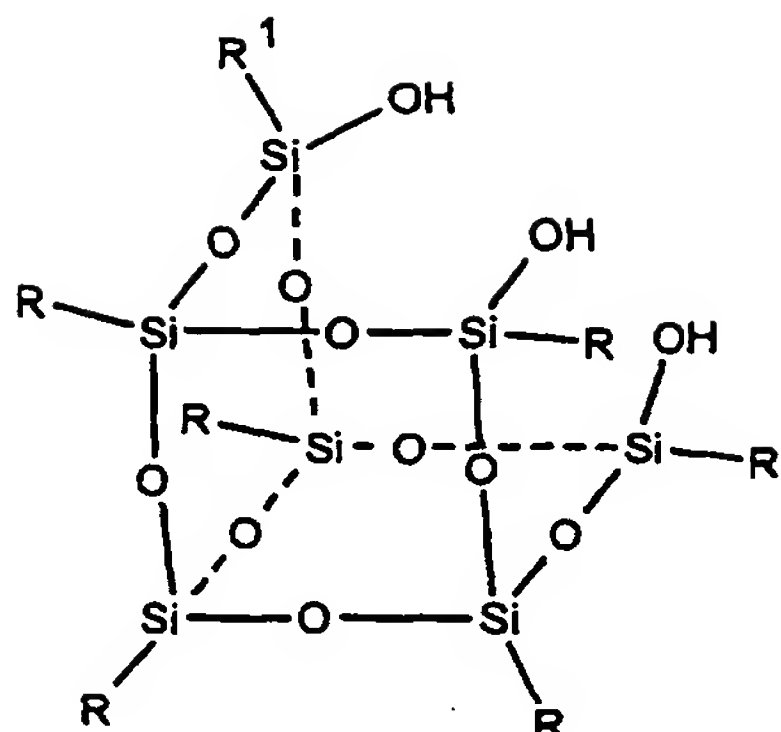


I

[0005] Diese Verbindung der Struktur I ist bisher nur mit dem Rest  $R = \text{Cyclohexyl}$  in isolierbarer Ausbeute hergestellt worden. Dabei ist die Synthese der Verbindung mit der Struktur I, welche häufig auch durch ihre Summenformel  $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{SiO}_{1,5})_6$  beschrieben wird, gekennzeichnet durch eine nicht befriedigende Ausbeute von 7% bei einer außerordentlich langen Reaktionszeit von über einem Jahr (J. Am. Chem. Soc. 1989, 111, 1741–1748). Verbindungen der Struktur I mit anderen Kohlenwasserstoffresten R sind in isolierter Form nicht bekannt.

[0006] Die Verbindung der Struktur I mit  $R = \text{c-C}_6\text{H}_{11}$  kann durch eine Reaktion erhalten werden, die dadurch gekennzeichnet ist, dass eine Monomer-Konzentration von 0,2 mol/l verwendet wird, die allgemein üblich ist für die Synthese von oligomeren Silasesquioxanen und die bislang zur Vermeidung der direkten Polykondensation zu Polysilasesquioxanen nicht überschritten wurde (Top. Curr. Chem. 1982, 102, 199–236).

[0007] Verbindungen der Struktur I mit  $R = \text{c-C}_6\text{H}_{11}$  sind unter anderem deshalb von großer Bedeutung, da sie basenkatalysiert mit  $R^1Si(\text{OMe})_3$  ( $R^1 = \text{vinyl}$ ) zu funktionalisierten, unvollständig kondensierten Silasesquioxanen der Struktur II wie z. B.  $R_6R^1Si_7O_9(\text{OH})_3$  mit  $R = \text{c-C}_6\text{H}_{11}$  und  $R^1 = \text{vinyl}$  umgesetzt werden können (Chem. Commun. 1999, 2153–2154, Polym. Mater. Sci. Eng. 2000, 82, 301–302).



II

[0008] Bis jetzt sind aber nur wenige Silasesquioxane, die sich durch ihre Kohlenwasserstoffreste R bzw. R<sup>1</sup> unterscheiden, auf diesem Wege herstellbar.

[0009] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand deshalb darin, bislang nicht zugängliche oligomere Silasesquioxane der Formel R<sub>6</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>9</sub> und der Struktur I mit Resten R ≠ Cyclohexyl, sowie ein effizientes Verfahren zur Herstellung oligomerer Silasesquioxane der Formel R<sub>6</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>9</sub> (R = Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Cycloalkenyl, Alkinyl, Cycloalkinyl, Aryl, Heteroaryl) und der Struktur I bereitzustellen.

[0010] Überraschenderweise wurde gefunden, dass bislang nicht zugängliche Silasesquioxane der Formel R<sub>6</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>9</sub> und der Struktur I nicht nur mit verschiedensten Resten R = Alkyl, Cycloalkyl (c-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>, c-C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>, c-C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>, c-C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>, c-C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>, c-C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>, c-C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>), Alkenyl, Cycloalkenyl, Alkinyl, Cycloalkinyl, Aryl, Heteroaryl dargestellt werden können, sondern dass die Silasesquioxane der Formel R<sub>6</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>9</sub> (R = Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Cycloalkenyl, Alkinyl, Cycloalkinyl, Aryl, Heteroaryl) und der Struktur I auch mit einer im Vergleich zum bisher bekannten Verfahren zur Darstellung von (Cyclohexyl)<sub>6</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>9</sub> (J. Am. Chem. Soc. 1989, 111, 1741–1748; Organometallics 1991, 10, 2526–2528) deutlich erhöhten Ausbeute innerhalb einer stark verkürzten Reaktionszeit zu synthetisieren sind, wenn die Konzentration des Monomeren größer als 0,2 mol/l ist.

[0011] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher oligomere Silasesquioxane gemäß Anspruch 1 der Formel R<sub>6</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>9</sub> mit R = Alkyl, Cycloalkyl ungleich Cyclohexyl, Alkenyl, Cycloalkenyl, Alkinyl, Cycloalkinyl, Aryl, Heteroaryl) und der Struktur I.

[0012] Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren gemäß Anspruch 6 zur Herstellung von oligomeren Silasesquioxanen der Formel R<sub>6</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>9</sub> mit R = Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Cycloalkenyl, Alkinyl, Cycloalkinyl, Aryl und/oder Heteroaryl und der Struktur I durch Kondensation von Monomeren der Formel RSiX<sub>3</sub>, wobei X eine hydrolysierbare Gruppe oder eine zu einer Kondensationsreaktion befähigte Gruppe sein kann, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass die Kondensation in Lösung mit einer Konzentration an Monomeren von größer 0,2 mol/l durchgeführt wird.

[0013] Außerdem ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung die Verwendung von oligomeren Silasesquioxanen gemäß der Ansprüche 1 bis 5 oder von oligomeren Silasesquioxanen, hergestellt nach zumindest einem der Ansprüche 6 bis 16, zur Synthese von Katalysatoren, deren Ausgangsverbindungen sowie Polymeren.

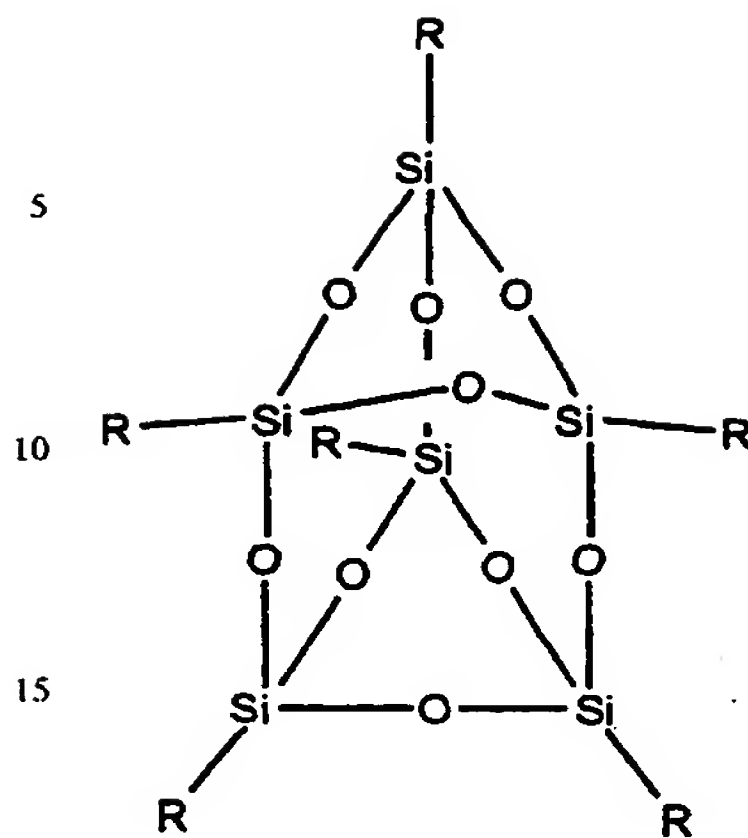
[0014] Ebenso ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung die Verwendung von oligomeren Silasesquioxanen gemäß der Ansprüche 1 bis 5 oder von oligomeren Silasesquioxanen, hergestellt nach zumindest einem der Ansprüche 6 bis 16, für die Hydrolyse zu nicht vollständig kondensierten Silasesquioxanen.

[0015] Die vorliegende Erfindung stellt bisher unbekannte oligomere Silasesquioxane bereit, die als wichtige Ausgangsstoffe für weitere Derivatisierungen zu funktionalisierten, unvollständig kondensierten Silasesquioxanen und verschiedensten Folgeprodukten davon dienen können. Bislang waren Verbindungen der Struktur I lediglich für R = Cyclohexyl bekannt.

[0016] Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, dass nach kurzen Reaktionszeiten und in guten Ausbeuten Silasesquioxane der Summenformel R<sub>6</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>9</sub> mit R = Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Cycloalkenyl, Alkinyl, Cycloalkinyl, Aryl und/oder Heteroaryl mit der Struktur I synthetisiert werden können. Diese Verbindungen können für die Darstellung von nicht vollständig kondensierten Silasesquioxanen, von Katalysatoren und deren Ausgangsverbindungen sowie von Polymeren eingesetzt werden.

[0017] Bislang galt die Annahme, dass Monomer-Konzentrationen größer als 0,2 mol/l die Polykondensation zu Polysilasesquioxanen begünstigen und deshalb neben oligomeren Silasesquioxanen größere Mengen an Polysilasesquioxanen als Nebenprodukte anfallen. Die beim erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten, höheren Konzentrationen führen nicht zur bevorzugten Bildung der literaturbekannten unvollständig kondensierten Silasesquioxane (Organometallics 1991, 10, 2526–2528), sondern im Gegensatz dazu werden die vollständig kondensierten hexameren Silasesquioxane der Formel R<sub>6</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>9</sub> und der Struktur I nach kurzer Reaktionsdauer in guter Ausbeute erhalten. Diese haben den Vorteil, dass sie einen erleichterten Zugang zu unvollständig kondensierten Silasesquioxanen, zu Katalysatoren und deren Ausgangsverbindungen sowie zu Polymeren eröffnen.

[0018] Ein Aspekt der vorliegenden Erfindung sind deshalb oligomere Silasesquioxane der Formel R<sub>6</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>9</sub> mit R = Alkyl, Cycloalkyl ungleich Cyclohexyl, Alkenyl, Cycloalkenyl, Alkinyl, Cycloalkinyl, Aryl, und/oder Heteroaryl und der Struktur I.



I

[0019] Vorzugsweise weisen diese oligomeren Silasesquioxane als Rest R zumindest eine Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, i-Butyl-, Cyclopropyl-, Cyclobutyl-, Cyclopentyl-, Cycloheptyl-, Cyclooctanyl-, Cyclononanyl-, Cyclodecanyl-, Vinyl-, Propenyl-, ein- oder mehrfach ungesättigte Butenyl-, Cyclopropenyl-, ein- oder mehrfach ungesättigte Cyclobutenyl-, ein- oder mehrfach ungesättigte Cyclopentenyl-, ein- oder mehrfach ungesättigte Cyclohexenyl-, ein- oder mehrfach ungesättigte Cycloheptenyl-, ein- oder mehrfach ungesättigte Cyclooctenyl-, Ethin-, Propin-, ein- oder mehrfach ungesättigte Butin-, Benzyl- und/oder Pyridylgruppe auf. Diese Reste R können sowohl substituiert oder unsubstituiert vorliegen. Substituierte Reste R weisen z. B. an Stelle eines Wasserstoffatoms ein Halogenatom, wie z. B. Chlor oder Brom auf.

[0020] Ganz besonders bevorzugt weist das oligomere Silasesquioxan als Rest R zumindest eine Cyclopentyl- und/oder eine Cycloheptyl-Gruppe auf. Die Reste R in den oligomeren Silasesquioxanen können gleich oder unterschiedlich sein. Die Summenformel lautet im Falle unterschiedlicher Reste  $R^a, R^b, \dots$  bis  $R^f$  korrekterweise  $R_m^a R_n^b R_o^c R_p^d R_q^e R_s^f$   $Si_6O_9$  mit m, n, o, p, q und s gleich einer ganzen Zahl kleiner oder gleich 6 oder 0 und der Bedingung, dass  $m + n + o + p + q + s = 6$ . Im Falle gleicher Reste R, also der Bedingung  $R^a = R^b = R^c = R^d = R^e = R^f$  reduziert sich die Summenformel wieder zu  $R_6Si_6O_9$ . Besonders bevorzugt weisen die erfindungsgemäßen oligomeren Silasesquioxane als Rest R jeweils die gleiche Gruppe auf.

[0021] Die erfindungsgemäßen oligomeren Silasesquioxane, aber auch andere, schon bekannte Silasesquioxane können mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt werden. Dieses erfindungsgemäße Verfahren eignet sich zur Herstellung von oligomeren Silasesquioxanen der Formel  $R_6Si_6O_9$  mit  $R = \text{Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Cycloalkenyl, Alkinyl, Cycloalkinyl, Aryl und/oder Heteroaryl}$  und der Struktur I durch Kondensation von Monomeren der Formel  $RSiX_3$ , wobei X eine hydrolysierbare Gruppe oder eine zu einer Kondensationsreaktion befähigte Gruppe sein kann, und ist dadurch gekennzeichnet, dass die Kondensation in Lösung mit einer Konzentration an Monomeren von größer 0,2 mol/l durchgeführt wird. Vorzugsweise beträgt die Konzentration der Monomeren in der Lösung größer 0,4 mol/l und ganz besonders bevorzugt von 0,5 mol/l bis 2,5 mol/l.

[0022] Die Kondensationsreaktion kann auf eine dem Fachmann bekannte Weise durchgeführt werden.

[0023] Vorzugsweise werden als Monomere Verbindungen des Typs  $RSiX_3$  solche eingesetzt, die als Gruppen X zumindest eine Gruppe, ausgewählt aus  $-OH, -ONa, -OK, -OR', -OCOR', -OSiR'_3, -Cl, -Br, -I$  und/oder  $-NR'_2$ , wobei R' einen organischen Rest oder Wasserstoff bedeutet, aufweisen. Es können als Monomere solche Verbindungen eingesetzt werden, die als Gruppen X jeweils die gleichen Gruppen aufweisen, wie z. B. (Methyl) $SiCl_3$  oder (Cyclohexyl) $Si(OH)_3$ , aber auch solche, die als Gruppen X unterschiedliche Gruppen aufweisen, wie z. B. (Methyl) $SiCl_2(OH)$  oder (Cyclohexyl) $Si(OR')_2Cl$ . Vorzugsweise werden als Monomere Verbindungen des Typs  $RSiX_3$  eingesetzt werden, bei denen alle drei Gruppen X gleich sind.

[0024] Als Monomer wird zumindest eine Verbindung des Typs  $RSiX_3$  eingesetzt, die als Rest R zumindest eine Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, i-Butyl-, Cyclopropyl-, Cyclobutyl-, Cyclopentyl-, Cycloheptyl-, Cyclooctanyl-, Cyclononanyl-, Cyclodecanyl-, Vinyl-, Propenyl-, ein- oder mehrfach ungesättigte Butenyl-, Cyclopropenyl-, ein- oder mehrfach ungesättigte Cyclobutenyl-, ein- oder mehrfach ungesättigte Cyclopentenyl-, ein- oder mehrfach ungesättigte Cyclohexenyl-, ein- oder mehrfach ungesättigte Cycloheptenyl-, ein- oder mehrfach ungesättigte Cyclooctenyl-, Ethin-, Propin-, ein- oder mehrfach ungesättigte Butin-, Benzyl- oder Pyridylgruppe aufweist.

[0025] Es kann auch vorteilhaft sein, in der Lösung zwei oder mehr unterschiedliche Monomere einzusetzen, z. B.  $RSiCl_3$  und  $RSi(OH)_3$ . Vorzugsweise wird die Kondensation in einer Lösung durchgeführt, die nur eine Sorte Monomere aufweist.

[0026] Bevorzugt wird die hydrolytische Kondensation ohne Katalysator durchgeführt. Zur Steuerung bzw. Beschleunigung der Reaktion kann aber die Verwendung von Katalysatoren vorteilhaft sein. Das erfindungsgemäße Verfahren der Kondensation kann deshalb in Abwesenheit eines Katalysators oder in Gegenwart von zumindest einem aciden oder einem basischen Katalysator durchgeführt werden. Als basischer Katalysator wird vorzugsweise eine organische oder anorganische Base eingesetzt. Ganz besonders bevorzugt wird als basischer Katalysator zumindest eine Verbindung, ausgewählt aus  $KOH, NaOH, (C_2H_5)_4NOH, C_6H_5CH_2(CH_3)_3NOH, (CH_3)_4NOH$  und  $(C_2H_5)_3N$  oder eine Mischung dieser Verbindungen eingesetzt. Als acider Katalysator wird vorzugsweise eine organische oder anorganische acide Verbindung eingesetzt. Ganz besonders bevorzugt wird als acider Katalysator zumindest eine Verbindung, ausgewählt aus Salzsäure ( $HCl$ ),  $ZnCl_2, AlCl_3, HClO_4$ , Essigsäure ( $CH_3COOH$ ), Salpetersäure ( $HNO_3$ ) und Schwefelsäure ( $H_2SO_4$ ) oder eine Mi-

sung dieser Verbindungen eingesetzt.

[0027] Die Kondensation wird in Lösung durchgeführt. Als Lösemittel kann sowohl ein polares Solvent als auch ein unpolares Solvent verwendet werden. Besonders bevorzugt wird die Kondensation in einer Lösung, die als Lösemittel zumindest eine Verbindung, ausgewählt aus Alkoholen, Ketonen, Aldehyden, Ethern, Säuren, Estern, Anhydriden, Alkanen, Aromaten oder Nitrilen oder Mischungen aus einer oder mehrerer dieser Verbindungen aufweist, durchgeführt. Besonders bevorzugt werden Alkohole, Ether, Aceton, Acetonitril, Benzol oder Toluol als Lösemittel eingesetzt. Selbstverständlich können auch Mischungen von Lösemittel verwendet werden.

[0028] Je nachdem, welche Art von Monomeren eingesetzt wird, kann es notwendig sein, dass Wasser während der Kondensation vorhanden ist. Dies ist davon abhängig, ob die Monomeren Hydroxylgruppen aufweisen oder nicht. Handelt es sich bei den Monomeren z. B. um Verbindungen der Formel  $\text{RSi}(\text{OH})_3$ , so kann die Kondensation auch ohne Zusatz von Wasser erfolgen. Handelt es sich bei den Monomeren z. B. um Verbindungen der Formel  $\text{RSiCl}_3$ , so ist Wasser als Reaktionspartner notwendig, damit die Kondensation ablaufen kann (über die intermediär gebildeten Silanole). Vorzugsweise wird die Kondensation deshalb in Gegenwart von Wasser gestartet. Vorzugsweise wird dem Reaktionsgemisch vor Beginn der Kondensation Wasser, vorzugsweise von 0,1 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt von 5 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die das Monomer aufweisende Lösung, zugesetzt. Je nach Wassergehalt im Lösemittel können aber auch die vorhandenen Spuren an Wasser im Lösemittel genutzt werden.

[0029] Das erfindungsgemäße Verfahren bzw. die Kondensation kann bei einer Temperatur von  $-20^\circ\text{C}$  bis  $300^\circ\text{C}$ , bevorzugt von  $0^\circ\text{C}$  bis  $200^\circ\text{C}$ , durchgeführt werden. Es kann vorteilhaft sein, die Temperatur während der Reaktion zu ändern. So kann es insbesondere vorteilhaft sein, die Temperatur zum Ende der Reaktion hin abzusenken, um das Produkt möglichst vollständig zu isolieren. Die Durchführung der Kondensationsreaktion an sich ist dem Fachmann bekannt.

[0030] Die Reaktion kann bei Normaldruck, Unterdruck oder Überdruck durchgeführt werden. Vorzugsweise wird die Reaktion bzw. Kondensation bei Normaldruck durchgeführt.

[0031] In einer besonders bevorzugten Ausführungsart des erfindungsgemäßen Verfahrens wird in einer Reaktionsblase mit aufgesetztem Kühler eine Lösung zumindest eines Monomeren der Formel  $\text{RSiX}_3$  in zumindest einem Lösemittel vorgelegt. Diese Lösung wird unter Rückflusskühlung bis zum Sieden erhitzt und der siedenden Lösung wird unter kräftigem Rühren vorsichtig Wasser hinzugefügt. Die Lösung wird durch Abschalten der Wärmequelle langsam auf Raumtemperatur gebracht und für zumindest weitere 24 h, vorzugsweise zumindest 168 h gerührt.

[0032] Auf diese Weise wird ein Rohprodukt, welches zumindest ein oligomeres Silasesquioxan der Formel  $\text{R}_6\text{Si}_6\text{O}_9$  aufweist, erhalten, das aus der Lösung abfiltriert wird und zumindest einmal mit dem Lösemittel, welches in der Lösung schon vorhanden war, gewaschen wird. Es kann vorteilhaft sein, den abfiltrierten Filtrerrückstand zu mörsern, erneut in einer geringen Menge des Lösemittels zu dispergieren und anschließend wieder abzufiltrieren. Dieser Vorgang kann so oft wiederholt werden, bis der gewünschte Reinheitsgrad des Filtrerrückstandes erreicht ist.

[0033] Zur weiteren Reinigung des Rückstandes, insbesondere zur Abtrennung von nicht vollständig kondensierten Silasesquioxanen von den vollständig kondensierten Silasesquioxanen der Formel  $\text{R}_6\text{Si}_6\text{O}_9$ , kann es vorteilhaft sein, den Filtrerrückstand zu trocknen und mit der drei- bis zehnfachen, vorzugsweise vier- bis siebenfachen Gewichtsmenge an Pyridin zu versetzen. Das vollständig kondensierte Silasesquioxan ist im Gegensatz zu den unvollständig kondensierten Silasesquioxanen in Pyridin nahezu unlöslich und kann abfiltriert werden. Auch dieser Vorgang kann je nach gewünschter Reinheit mehrfach wiederholt werden.

[0034] Es kann vorteilhaft sein, wenn das vollständig kondensierte Silasesquioxan nach dem Reinigen mittels Pyridin noch einmal umkristallisiert wird. Vorzugsweise erfolgt das Umkristallisieren aus Chloroform.

[0035] Die erfindungsgemäßen oligomeren Silasesquioxane oder die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten oligomeren Silasesquioxane der Formel  $\text{R}_6\text{Si}_6\text{O}_9$  ( $\text{R}$  = Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Cycloalkenyl, Alkynyl, Cycloalkynyl, Aryl, Heteroaryl) und der Struktur I können in Verfahren für die Herstellung von nicht vollständig kondensierten Silasesquioxanen verwendet werden. Beispiele für nicht vollständig kondensierte Silasesquioxane sind z. B. Verbindungen des Typs  $\text{R}_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3$  und  $\text{R}_6\text{Si}_6\text{O}_7(\text{OH})_4$ . Bei diesen Verfahren können die oligomeren Silasesquioxane der Formel  $\text{R}_6\text{Si}_6\text{O}_9$  ( $\text{R}$  = Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Cycloalkenyl, Alkynyl, Cycloalkynyl, Aryl, Heteroaryl) und der Struktur I z. B. mit  $\text{Bu}_4\text{NOH}$  und/oder einer Verbindung der Formel  $\text{R}^1\text{Si}(\text{OR}^2)_3$  wobei  $\text{R}^1$  eine Alkylgruppe, die zumindest eine ungesättigte C-C-Doppelbindung aufweist, bedeutet und  $\text{R}^2$  eine Alkylgruppe, vorzugsweise eine Methylgruppe bedeutet, umgesetzt werden.

[0036] Diese nicht vollständig kondensierten Silasesquioxane können als Ausgangsverbindungen in Verfahren für die Herstellung von Polymeren, z. B. durch hydrolytische Polykondensation, oder als Ausgangsverbindungen für die Herstellung von Katalysatoren, z. B. durch Reaktion der nicht vollständig kondensierten Silasesquioxane mit Metallverbindungen zu metallmodifizierten Silasesquioxanen (Metallasilasesquioxanen) dienen. Eine nachträgliche Modifizierung bzw. Substitution der Reste  $\text{R}$  ist selbstverständlich auch möglich.

[0037] Besonders bevorzugt werden die nicht vollständig kondensierten Silasesquioxane mit Metallen modifiziert. Bevorzugt werden Silasesquioxane mit Metallverbindungen der Nebengruppen inklusive der Lanthanoide und Actinoide und der 3. und 4. Hauptgruppe modifiziert. Bei diesen Verfahren werden die nicht vollständig modifizierten Silasesquioxane z. B. mit Metallalkoxiden, wie z. B.  $\text{Ti}(\text{OBu}^t)_4$ , umgesetzt. Beispiele für metallmodifizierte Silasesquioxane, die auf diese Weise erhalten werden können, sind z. B. die Titanasilasesquioxane  $(\text{C}_5\text{H}_9)_6(\text{CH}_2\text{CH})\text{Si}_7\text{O}_{12}\text{Ti}(\text{OBu}^t)$  bzw.  $(\text{C}_7\text{H}_{13})_6(\text{CH}_2\text{CH})\text{Si}_7\text{O}_{12}\text{Ti}(\text{OBu}^t)$ .

[0038] Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne ihren Schutzzumfang einzuschränken:

#### Beispiel 1

##### Herstellung eines oligomeren Silasesquioxans der Formel $(\text{C}_6\text{H}_{11})_6\text{Si}_6\text{O}_9$

[0039] Zu einer Lösung von 100 g (460 mmol)  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{SiCl}_3$  in 400 ml Aceton wurden unter Rühren vorsichtig 100 ml  $\text{H}_2\text{O}$  gegeben, wobei während der Zugabe die Lösung sieden sollte. Das Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemperatur

# DE 100 60 776 A 1

168 h weitergerührt. Das Rohprodukt wurde abfiltriert und mit Aceton gewaschen. Der Filtrerrückstand wurde gemörsert und unter Rühren in 70 ml Aceton dispergiert. Nach 1 Stunde wurde der Feststoff durch Filtration isoliert und bei 40°C für 12 Stunden getrocknet. Das Produktgemisch wurde mit der fünffachen Gewichtsmenge an Pyridin versetzt und die Suspension 30 Minuten gerührt. Nach Filtration und Waschen mit Pyridin erfolgte die Umkristallisation aus Chloroform.

5 Man erhielt 15.4 g (19.0 mmol)  $(C_6H_{11})_6Si_6O_9$ . Dies entsprach einer Ausbeute von 24.9%.

## Beispiel 2

Herstellung eines oligomeren Silasesquioxans der Formel  $(C_5H_9)_6Si_6O_9$

10 [0040] Zu einer Lösung von 93 g (457 mmol)  $C_5H_9SiCl_3$  in 400 ml Aceton werden unter Rühren vorsichtig 100 ml  $H_2O$  gegeben, wobei während der Zugabe die Lösung sieden sollte. Das Reaktionsgemisch wird bei Raumtemperatur 168 h weitergerührt. Das Rohprodukt wird abfiltriert und mit Aceton gewaschen. Der Filtrerrückstand wird gemörsert und unter Rühren in 70 ml Aceton dispergiert. Nach 1 Stunde wird der Feststoff durch Filtration isoliert und bei 40°C für 12  
15 Stunden getrocknet. Das Produktgemisch wird mit der fünffachen Gewichtsmenge an Pyridin versetzt und die Suspension 30 Minuten gerührt. Nach Filtration und Waschen mit Pyridin erfolgt die Umkristallisation aus Chloroform. Man erhält 11.6 g (16.0 mmol)  $(C_5H_9)_6Si_6O_9$ . Dies entspricht einer Ausbeute von 21.0%.

## Beispiel 3

20 Herstellung eines oligomeren Silasesquioxans der Formel  $(C_7H_{13})_6Si_6O_9$

[0041] Zu einer Lösung von 106 g (458 mmol)  $C_7H_{13}SiCl_3$  in 400 ml Aceton werden unter Rühren vorsichtig 100 ml  $H_2O$  gegeben, wobei während der Zugabe die Lösung sieden sollte. Das Reaktionsgemisch wird bei Raumtemperatur  
25 168 h weitergerührt. Das Rohprodukt wird abfiltriert und mit Aceton gewaschen. Der Filtrerrückstand wird gemörsert und unter Rühren in 70 ml Aceton dispergiert. Nach 1 Stunde wird der Feststoff durch Filtration isoliert und bei 40 °C für 12 Stunden getrocknet. Das Produktgemisch wird mit der fünffachen Gewichtsmenge an Pyridin versetzt und die Suspension für 30 Minuten gerührt. Nach Filtration und Waschen mit Pyridin erfolgt die Umkristallisation aus Chloroform. Man erhält 13.0 g (14.5 mmol)  $(C_7H_{13})_6Si_6O_9$ . Dies entspricht einer Ausbeute von 19.0%.

## Beispiel 4

Herstellung nicht vollständig kondensierter Silasesquioxane unter Verwendung einer Verbindung der Formel  $R_6Si_6O_9$

35 [0042] Eine Lösung von 1.99 g (2.74 mmol)  $(C_5H_9)_6Si_6O_9$  in 10 ml THF wird mit 1.85 ml (2.77 mmol) einer wässrigen  $Bu_4NOH$  versetzt und 1 Stunde bei 25°C gerührt. Anschließend erfolgt die Neutralisation mit 2 M Salzsäure. Das Lösemittel wird entfernt, der Rückstand in Diethylether gelöst und die Lösung über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Einengen des Lösemittels wird  $(C_5H_9)_6Si_6O_7(OH)_4$  quantitativer Ausbeute erhalten.

## Beispiel 5

Herstellung nicht vollständig kondensierter Silasesquioxane unter Verwendung einer Verbindung der Formel  $R_6Si_6O_9$

45 [0043] 1.85 ml (2.77 mmol) einer wässrigen Lösung von  $Bu_4NOH$  werden zu einer Lösung von 1.99 g (2.74 mmol)  $(C_5H_9)_6Si_6O_9$  und 0.42 ml  $(Vinyl)Si(OMe)_3$  in 10 ml THF gegeben. Die Lösung wird 12 h gerührt, das Lösemittel entfernt, der Rückstand in Diethylether gelöst und die Lösung über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Einengen des Lösemittels wird  $(C_5H_9)_6(CH_2CH)Si_7O_9(OH)_3$  in quantitativer Ausbeute erhalten.

## Beispiel 6

50 Herstellung nicht vollständig kondensierter Silasesquioxane unter Verwendung einer Verbindung der Formel  $R_6Si_6O_9$

[0044] Eine Lösung von 2.45 g (2.74 mmol)  $(C_7H_{13})_6Si_6O_9$  in 10 ml THF wird mit 1.85 ml (2.77 mmol) einer wässrigen  $Bu_4NOH$  versetzt und 1 Stunde bei 25°C gerührt. Anschließend erfolgt die Neutralisation mit 2 M Salzsäure. Das  
55 Lösemittel wird entfernt, der Rückstand in Diethylether gelöst und die Lösung über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Einengen des Lösemittels wird  $(C_7H_{13})_6Si_6O_7(OH)_4$  in quantitativer Ausbeute erhalten.

## Beispiel 7

60 Herstellung nicht vollständig kondensierter Silasesquioxane unter Verwendung einer Verbindung der Formel  $R_6Si_6O_9$

[0045] 1.85 ml (2.77 mmol) einer wässrigen Lösung von  $Bu_4NOH$  werden zu einer Lösung von 2.45 g (2.74 mmol)  $(C_7H_{13})_6Si_6O_9$  und 0.42 ml  $(Vinyl)Si(OMe)_3$  in 10 ml THF gegeben. Die Lösung wird 12 h gerührt, das Lösemittel entfernt, der Rückstand in Diethylether gelöst und die Lösung über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Einengen des  
65 Lösemittels wird  $(C_7H_{13})_6(CH_2CH)Si_7O_9(OH)_3$  in quantitativer Ausbeute erhalten.

## Beispiel 8

Herstellung von mit Titan modifizierten Silasesquioxanen unter Verwendung nicht vollständig kondensierter Silasesquioxane

[0046] Zu einer Lösung aus 2.3 g (2.76 mmol)  $(C_5H_9)_6(CH_2CH)Si_7O_9(OH)_3$  in 100 ml Toluol wird 1 g (2.94 mmol)  $Ti(OBu^t)_4$  gegeben und das Reaktionsgemisch 30 Minuten gerührt. Der Feststoff wird anschließend abfiltriert, in Toluol gelöst und mit Acetonitril wieder ausgefällt. Dabei werden 1.58 g (1.66 mmol)  $(C_5H_9)_6(CH_2CH)Si_7O_{12}Ti(OBu^t)$  als weißer Feststoff erhalten (60% Ausbeute).

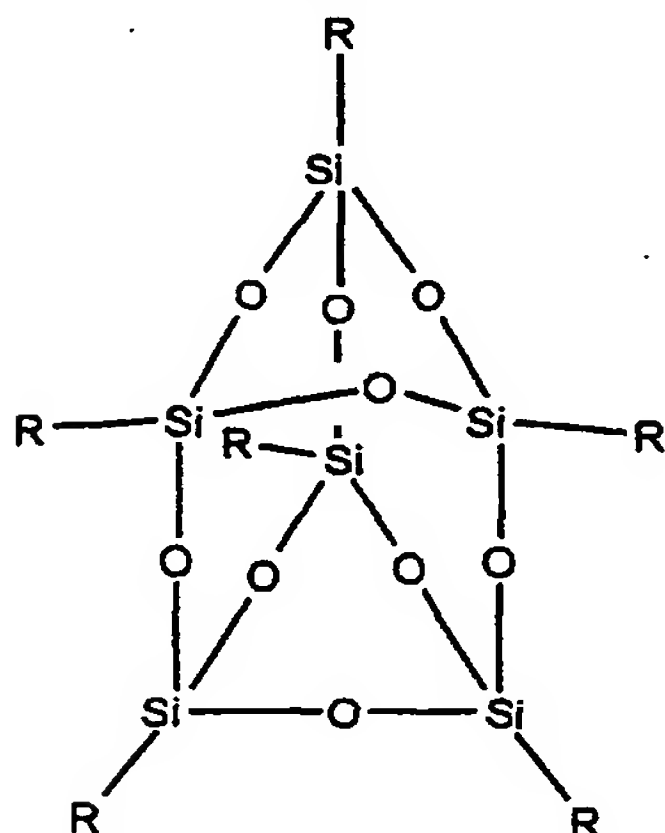
## Beispiel 9

Verfahren zur Herstellung von mit Titan modifizierten Silasesquioxanen unter Einsatz nicht vollständig kondensierter Silasesquioxane

[0047] Zu einer Lösung aus 2.7 g (2.70 mmol)  $(C_7H_{13})_6(CH_2CH)Si_7O_9(OH)_3$  in 100 ml Toluol wird 1 g (2.94 mmol)  $Ti(OBu^t)_4$  gegeben und das Reaktionsgemisch 30 Minuten gerührt. Der Feststoff wird anschließend abfiltriert, in Toluol gelöst und mit Acetonitril wieder ausgefällt. Dabei werden 1.66 g (1.49 mmol)  $(C_7H_{13})_6(CH_2CH)Si_7O_{12}Ti(OBu^t)$  als weißer Feststoff erhalten (55% Ausbeute).

## Patentansprüche

1. Oligomere Silasesquioxane der Formel  $R_6Si_6O_9$  mit  $R =$  Alkyl, Cycloalkyl ungleich Cyclohexyl, Alkenyl, Cycloalkenyl, Alkynyl, Cycloalkynyl, Aryl, und/oder Heteroaryl und der Struktur I



2. Oligomere Silasesquioxane gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Rest R zumindest eine Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, i-Butyl-, Cyclopropyl-, Cyclobutyl-, Cyclopentyl-, Cycloheptyl-, Cyclooctanyl-, Cyclononyl-, Cyclodecanyl-, Vinyl-, Propenyl-, ein- oder mehrfach ungesättigte Butenyl-, Cyclopropenyl-, ein- oder mehrfach ungesättigte Cyclobutenyl-, ein- oder mehrfach ungesättigte Cyclopentenyl-, ein- oder mehrfach ungesättigte Cyclohexenyl-, ein- oder mehrfach ungesättigte Cycloheptenyl-, ein- oder mehrfach ungesättigte Cyclooctenyl-, Ethin-, Propin-, ein- oder mehrfach ungesättigte Butin-, Benzyl- und/oder Pyridylgruppe aufweisen.

3. Oligomere Silasesquioxane gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Reste R substituiert oder unsubstituiert vorliegen.

4. Oligomere Silasesquioxane gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Rest R zumindest eine Cyclopentyl-, und/oder eine Cycloheptyl-Gruppe aufweisen.

5. Oligomere Silasesquioxane gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Rest R jeweils die gleiche Gruppe aufweisen.

6. Verfahren zur Herstellung von oligomeren Silasesquioxanen der Formel  $R_6Si_6O_9$  mit  $R =$  Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Cycloalkenyl, Alkynyl, Cycloalkynyl, Aryl und/oder Heteroaryl und der Struktur I durch Kondensation von Monomeren der Formel  $RSiX_3$  wobei X eine hydrolysierbare Gruppe oder eine zu einer Kondensationsreaktion befähigte Gruppe sein kann, dadurch gekennzeichnet, dass die Kondensation in Lösung mit einer Konzentration an Monomeren von größer 0,2 mol/l durchgeführt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration der Monomeren in der Lösung größer 0,4 mol/l beträgt.

8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration der Monomeren 0,5 mol/l bis 2,5 mol/l beträgt.

9. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass als Monomere Verbindungen des Typs  $RSiX_3$  eingesetzt werden, die als Gruppen X zumindest eine Gruppe, ausgewählt aus -OH, -ONa, -OK, -OR', -OCOR', -OSiR', -Cl, -Br, -I und/oder -NR', wobei R' einen organischen Rest oder Wasserstoff bedeutet, aufweisen.

10. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass als Monomere Verbindungen des Typs  $\text{RSiX}_3$  eingesetzt werden, bei denen alle drei Gruppen X gleich sind.
11. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 6 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass als Monomere zumindest eine Verbindung des Typs  $\text{RSiX}_3$  eingesetzt wird, die als Rest R zumindest eine Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, i-Butyl-, Cyclopropyl-, Cyclobutyl-, Cyclopentyl-, Cycloheptyl-, Cyclooctanyl-, Cyclononyl-, Cyclodecanyl-, Vinyl-, Propenyl-, ein- oder mehrfach ungesättigte Butenyl-, Cyclopropenyl-, ein- oder mehrfach ungesättigte Cyclobutenyl-, ein- oder mehrfach ungesättigte Cyclopentenyl-, ein- oder mehrfach ungesättigte Cyclohexenyl-, ein- oder mehrfach ungesättigte Cycloheptenyl-, ein- oder mehrfach ungesättigte Cyclooctenyl-, Ethin-, Propin-, ein- oder mehrfach ungesättigte Butin-, Benzyl- oder Pyridylgruppe aufweist.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Kondensation ohne Katalysator oder in Gegenwart von zumindest einem aciden oder zumindest einem basischen Katalysator durchgeführt wird.
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass als basischer Katalysator KOH, NaOH,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NOH}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2(\text{CH}_3)_3\text{NOH}$ ,  $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$  und/oder  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$  eingesetzt wird.
14. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass als acider Katalysator Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{HClO}_4$  und/oder Essigsäure eingesetzt wird.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Kondensation in einer Lösung, die als Lösemittel zumindest eine Verbindung, ausgewählt aus Alkoholen, Ketonen, Aldehyden, Ethern, Säuren, Estern, Anhydriden, Alkanen, Aromaten oder Nitrilen oder Mischungen aus einer oder mehrerer dieser Verbindungen aufweist, durchgeführt wird.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Kondensation bei einer Temperatur von  $-20^\circ\text{C}$  bis  $300^\circ\text{C}$  durchgeführt wird.
17. Verwendung der oligomeren Silasesquioxane gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 5 oder eines gemäß zumindest einem der Ansprüche 6 bis 16 hergestellten oligomeren Silasesquioxans der Formel  $\text{R}_6\text{Si}_6\text{O}_9$  (R = Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Cycloalkenyl, Alkynyl, Cycloalkynyl, Aryl, Heteroaryl) und der Struktur I für die Synthese von nicht vollständig kondensierten Silasesquioxanen, von Katalysatoren und deren Ausgangsverbindungen sowie von Polymeren.
18. Verwendung der oligomeren Silasesquioxane gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 5 oder eines gemäß zumindest einem der Ansprüche 6 bis 16 hergestellten oligomeren Silasesquioxans der Formel  $\text{R}_6\text{Si}_6\text{O}_9$  (R = Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Cycloalkenyl, Alkynyl, Cycloalkynyl, Aryl, Heteroaryl) und der Struktur I für die Hydrolyse zu nicht vollständig kondensierten Silasesquioxanen und weitere Derivatisierung dieser unvollständig kondensierten Silasesquioxane zu funktionalisierten Silasesquioxanen, zu Katalysatoren, zu Katalysatorvorstufen sowie zu Polymeren.
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55
- 60
- 65